

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/099010 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/02, C08G 63/91, C08J 5/22, H01B 1/06, H01M 8/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006967

(22) 国際出願日: 2005 年4 月8 日 (08.04.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-114879 2004 年4 月9 日 (09.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社サムスン横浜研究所 (SAMSUNG YOKOHAMA RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP]; 〒2300027 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 敬人 (ITO, Takahito) [JP/JP]; 〒5140008 三重県津市上浜町1515 三重大学工学部内 Mie (JP). 相原 雄一 (AIHARA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2300027 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式会社サムスン横浜研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 亀谷 美明 (KAMEYA, Yoshiaki); 〒1600004 東京都新宿区四谷3-1-3 第一富澤ビルはづき国際特許事務所 四谷オフィス Tokyo, 外 (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

補正されたクレーム・説明書の公開日: 2005 年12 月29 日

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子電解質膜, その製造方法及び固体高分子型燃料電池

(57) Abstract: A low-cost solid polymer electrolyte membrane for solid polymer fuel cells having heat resistance and excellent proton conductivity even under low moisture conditions can be produced by a simple chemical synthesis process using a low-cost raw material. Specifically disclosed is a solid polymer electrolyte membrane for solid polymer fuel cells which is mainly composed of a hyperbranched polymer having an acidic functional group such as a sulfonic acid group at the end of a side chain. Examples of such a hyperbranched polymer may include poly[bis(oligo-ethylene glycol)benzoate].

(57) 要約: 【課題】 安価な原料を用いて簡便な化学合成法により、耐熱性があり且つ低湿状態でも優れたプロトン伝導性を有する、固体高分子型燃料電池用の安価な固体高分子電解質膜を提供する。【解決手段】 本発明によれば、側鎖の末端にスルホン酸などの酸性官能基を有する高分岐ポリマーを主成分とする固体高分子型燃料電池用の固体高分子電解質膜が提供される。上記高分岐ポリマーとしては、例えば、ポリ〔ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート〕などがある。

WO 2005/099010 A1

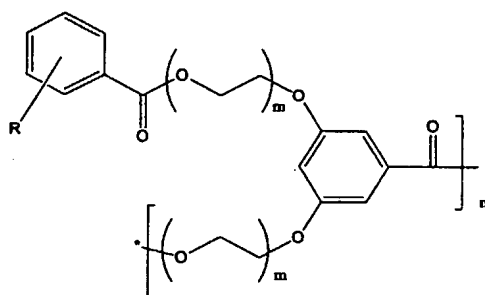
補正書の請求の範囲

[2005年10月3日(03.10.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び4は補正された；他の請求の範囲は変更なし。]

[1] (補正後) 側鎖の末端に酸性官能基を有し、且つ主鎖にオリゴエチレンオキシド構造を有する高分岐ポリマーを主成分とすることを特徴とする、固体高分子電解質膜。

[2] 前記高分岐ポリマーが、下記一般式1で表されるポリ〔ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート〕であることを特徴とする、請求項1に記載の固体高分子電解質膜。

[化1]



・・・ (一般式1)

[3] 前記ポリ〔ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート〕が、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ ($m = 1 \sim 6$) で表されるオリゴエチレンオキシド鎖と、ジオキシベンゾエートとから合成した A_2B 型モノマーを重合して得られる樹木状構造を有するポリマーであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の固体高分子電解質膜。

[4] (補正後) 前記側鎖の末端に酸性官能基を有する高分岐ポリマーと、網目構造を有する架橋型ポリマーとの混合物を主成分とすることを特徴とする、固体高分子電解質膜。

[5] $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ ($m = 1 \sim 6$) で表されるオリゴエチレンオキシド鎖と、ジオキシベンゾエートを原料として合成した A_2B 型モノマーを重合させて、ポリ〔ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート〕を合成する第1工程と；

ポリ〔ビス(オリゴエチレングリコール)ベンゾエート〕の側鎖の末端に酸性官能基を導入する第2工程と；

を含むことを特徴とする、固体高分子電解質膜の製造方法。

[6] 前記第2工程において、前記側鎖の末端への酸性官能基の導入が、 o -, m -又は p -スルホ安息香酸またはジスルホ安息香酸のアルカリ金属塩により前記側

鎖の末端をエステル化した後、スルホン酸に変換することを特徴とする、請求項 5 に記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

- [7] 前記第 2 工程において、前記側鎖の末端への酸性官能基の導入が、リン酸またはホスホン酸エステルを官能基として有する安息香酸化合物により前記側鎖の末端をエステル化した後、得られたリン酸エステルまたはホスホン酸エステルの加水分解により前記側鎖の末端を酸性官能基に変換することを特徴とする、請求項 5 に記載の固体高分子電解質膜の製造方法。

- [8] 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の固体高分子電解質膜を備える、固体高分子型燃料電池。

条約第19条(1)に基づく説明書

本願に関連する引用文献として、Huan CHEN et al. (文献1)、JP10-340732 (文献2)が列挙されているが、固体高分子電解質膜において、側鎖の末端に酸性官能基を有し、且つ主鎖にオリゴエチレンオキシド構造を有する高分岐ポリマーを主成分とするという本願発明の特徴はまったく記載されておらず、当業者が本願発明に容易に想到しうるものではない。本願発明はすべて上記構成を特徴としており、したがってすべての請求の範囲に記載された発明に特許性があるものと確信する。

DERWENT-ACC-NO: 2005-778920**DERWENT-WEEK:** 200969*COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Solid polymer electrolyte membrane for solid polymer fuel cell, comprises hyperbranched polymer having acidic functional group at terminal of side chain**INVENTOR:** AIHARA Y; ITOH T**PATENT-ASSIGNEE:** SAMSUNG SDI CO LTD[SMSU] , SAMSUNG YOKOHAMA RES INST[SMSU] , AIHARA Y[AIHAI] , ITOH T[ITOH] , MIE TLO CO LTD[MIETN]**PRIORITY-DATA:** 2004JP-114879 (April 9, 2004)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
WO 2005099010 A1	October 20, 2005	JA
KR 2006131934 A	December 20, 2006	KO
CN 1969416 A	May 23, 2007	ZH
JP 2006512141 X	March 6, 2008	JA
KR 813250 B1	March 13, 2008	KO
US 20080269360 A1	October 30, 2008	EN
CN 100463263 C	February 18, 2009	ZH

DESIGNATED-STATES: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY
BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC
EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN
IS JP KE KG KM KP KR KZ LC LK LR LS LT LU
LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ
OM PG PH P L PT RO RU SC SD SE SG SK SL
SM SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC
VN YU ZA ZM ZW AT BE BG BW CH CY CZ DE
DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IS IT
KE LS LT LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO

SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO2005099010A1	N/A	2005WO- JP006967	April 8, 2005
CN 1969416A	N/A	2005CN- 80012249	April 8, 2005
CN 100463263C	N/A	2005CN- 80012249	April 8, 2005
KR2006131934A	PCT Application	2005WO- JP006967	April 8, 2005
JP2006512141X	PCT Application	2005WO- JP006967	April 8, 2005
KR 813250B1	PCT Application	2005WO- JP006967	April 8, 2005
US20080269360A1	PCT Application	2005WO- JP006967	April 8, 2005
JP2006512141X	N/A	2006JP- 512141	April 8, 2005
KR2006131934A	N/A	2006KR- 720167	September 28, 2006
KR 813250B1	N/A	2006KR- 720167	September 28, 2006
US20080269360A1	Based on	2007US- 594997	January 24, 2007

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	H01M8/02 20060101
CIPP	H01M8/02 20060101
CIPP	H01M8/10 20060101
CIPP	H01M8/10 20060101
CIPS	C08G63/20 20060101

CIPS	C08G63/668 20060101
CIPS	C08G63/91 20060101
CIPS	C08G63/91 20060101
CIPS	C08G63/91 20060101
CIPS	C08J5/20 20060101
CIPS	C08J5/22 20060101
CIPS	C08J5/22 20060101
CIPS	C08J5/22 20060101
CIPS	H01B1/06 20060101
CIPS	H01B1/06 20060101
CIPS	H01B1/06 20060101
CIPS	H01B1/12 20060101
CIPS	H01B13/00 20060101
CIPS	H01M8/02 20060101
CIPS	H01M8/02 20060101
CIPS	H01M8/10 20060101
CIPS	H01M8/10 20060101
CIPS	H01M8/10 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 2005099010 A1

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A solid polymer electrolyte membrane comprises a hyperbranched polymer having an acidic functional group at the terminal of side chain, as main component.

DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) manufacture of solid polymer electrolyte membrane; and
- (2) solid polymer fuel cell.

USE - For solid polymer fuel cell (claimed) used as power supply for electric vehicle and distributed-type power source.

ADVANTAGE - The solid polymer electrolyte membrane having excellent heat resistance and high proton conductivity even at low moisture conditions, is manufactured economically by simple chemical synthesis process, using low-cost raw material. The membrane provides fuel cell having excellent electric power generation capability.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The graph shows the ionic conductivity of hyperbranched polymer contained in the solid polymer electrolyte membrane. (Drawing includes non-English language text).

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Component: The hyperbranched polymer is poly(bis(oligo ethylene glycol)benzoate) of formula (1), which is obtained by polymerizing dioxy benzoate and A2B-type monomer obtained from oligo ethylene-oxide chain ((CH₂CH₂O)_m).

R=acidic functional group chosen from sulfonic acid, phosphoric acid, phosphonic acid, carboxylic acid, alkyl sulfonic acid, perfluoro alkyl sulfonic acid or fluoroboric acid;and

m=1-6.

The solid polymer electrolyte membrane further contains a cross-linked polymer having network structure.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: SOLID POLYMER ELECTROLYTIC MEMBRANE
FUEL CELL COMPRISE ACIDIC FUNCTION
GROUP TERMINAL SIDE CHAIN

DERWENT-CLASS: A85 L03 X12 X16 X21

CPI-CODES: A05-E09; A05-H03; A12-E06B; L03-E04A2;

EPI-CODES: X12-D01F1; X16-C01C; X16-J01A; X16-J08; X21-A01F; X21-B01A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 2004 ; G2120
G2108 D01 D60 F35 D11 D10 D19
D18 D76 D31 D50 D87 F32 F30 F36;
G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50
D73 D82 F47 R00351 444; P0953
P0839 P0964 H0260 F34 F41 D01
D63; H0022 H0011; P0055; L9999
L2528 L2506; L9999 L2186*R; M9999
M2186; M9999 M2460; M9999
M2062; M9999 M2379*R; H0282;

Polymer Index [1.2] 2004 ; ND01;
Q9999 Q7410 Q7330; Q9999 Q9234
Q9212; Q9999 Q9289 Q9212; B9999
B5005 B4977 B4740; Q9999 Q8764;
B9999 B4682 B4568; B9999 B3269
B3190; K9665;

Polymer Index [1.3] 2004 ; F* 7A S*
6A B* 3A P* 5A; H0157;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2005-239781

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2005-645423